

DETERMINACIÓN DE PRECURSORES DE DIOXINAS Y FURANOS DE LOS GASES PROCEDENTES DE UN INCINERADOR EN UN REACTOR FOTOCATALÍTICO

JORGE MARIO GIRALDO*
AQUILES OCAMPO**

RESUMEN

Se presenta un método cromatográfico para la determinación de dioxinas y furanos a partir de uno de sus precursores, tanto en estándares de medición como en muestras reales de gases tomadas en una empresa incineradora de Itagüí, Colombia. La técnica empleada permite realizar estudios que pueden dar aproximaciones acertadas de los contenidos de dioxinas y furanos antes de realizar un muestreo certificado en equipos de alta resolución. Además, se emplea la tecnología de fotocátalisis como método para lograr la eliminación de precursores de dioxinas y furanos de los gases emitidos por un incinerador, con lo cual se disminuye la cantidad de reactivos utilizados en el proceso de depuración.

PALABRAS CLAVE: fotocátalisis; dioxinas; furanos; precursores; incineración.

ABSTRACT

A chromatographic method for the determination of dioxins and furans from one of their precursors is shown from standards of measurements and from real samples of gases taken from an incineration plant in Itagüí, Colombia. This technique makes possible to do studies to obtain fair approximation of the dioxins and furans contained before doing determinations in high resolution equipments. Besides the photocatalytic technology is used as a method to get the elimination of dioxins and furans precursors from gases emitted by an incinerator, lowering the amount of reactive required in the depuration process.

KEY WORDS: photocatalysis; dioxins; furans; precursors; incineration.

* Ingeniero Ambiental, EIA. Investigador. Grupo de Investigación Gabis –Gestión del Ambiente para el Bienestar Social–, EIA.

** Ingeniero Químico. PhD. Investigador EIA. Grupo de Investigación Gabis –Gestión del Ambiente para el Bienestar Social–, EIA.

1. INTRODUCCIÓN

Este artículo hace parte del proyecto de "Diseño y construcción de una planta piloto para la incineración de desechos industriales y hospitalarios" que llevó a cabo la EIA en conjunto con el CDT Metalmecánico y el consorcio ASEI Ltda.-Solytec Ltda., cofinanciado por Colciencias. Como parte fundamental de esta planta de incineración se encuentra el sistema de control de contaminación atmosférica, el cual debe reducir las emisiones de gases por debajo de los límites permitidos por la norma colombiana, minimizando así los impactos sobre el aire.

La caracterización de dioxinas y furanos en las emisiones gaseosas es un procedimiento complejo que requiere métodos cuidadosos para la recolección de muestras así como tecnologías avanzadas para la medición acertada de las cantidades. El Ministerio del Medio Ambiente (2002) regula las emisiones de estos contaminantes y establece los métodos aceptados de análisis. Tanto los procedimientos para la toma de muestras como las tecnologías para la medición son muy nuevos en el país y apenas están en vías de implementación. Frente a la imperiosa necesidad de caracterizar las emisiones, la única alternativa actual es la contratación con empresas extranjeras que presten el servicio certificado de recolección de muestras y su posterior análisis, lo que incrementa considerablemente los costos y el tiempo de procesamiento.

Una de las finalidades de este trabajo fue identificar un método cromatográfico para la determinación de dioxinas y furanos a partir de uno de sus precursores, tanto en estándares de medición como en muestras reales de gases tomadas en una empresa incineradora de la ciudad y la adquisición de habilidad en la toma y análisis de muestras. La técnica empleada se basa en un método presentado por Nagano y otros (2002) y permite realizar estudios que pueden dar aproximaciones acertadas de los contenidos de dioxinas y furanos antes de realizar un muestreo certi-

ficado en equipos de alta resolución. Autores como Blumenstock y otros (1999, 2000 y 2001), Kato y Urano (2001), Öberg (2002) y Oser y otros (1997) han enfatizado la importancia de analizar precursores como una medida del contenido de dioxinas y furanos.

Otro de los propósitos que se buscaron fue examinar el uso de la tecnología de fotocatalisis como método para lograr la eliminación de dioxinas y furanos en un reactor en línea, con lo cual se disminuiría la cantidad de reactivos utilizados en los procesos de depuración. Aunque esta tecnología ya ha sido propuesta por autores como Choi y otros (2000), no se conocen estudios realizados en un reactor continuo.

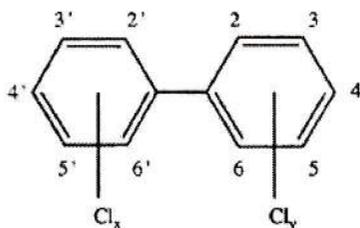
1.1 Generalidades

Las dioxinas y furanos no son producidos comercialmente, ni se les conoce ninguna utilidad o aplicación, aunque se forman de manera espontánea en un gran número de procesos industriales, principalmente como un subproducto de procesos en los que interviene el cloro, por ejemplo en la producción del plástico PVC, de plaguicidas y disolventes organoclorados y durante los procesos de combustión de compuestos organoclorados, como ocurre en los incineradores de residuos urbanos y peligrosos o durante incendios accidentales de materiales o productos clorados.

Las dioxinas y furanos son muy tóxicos y activos fisiológicamente en dosis muy pequeñas; además son persistentes, o sea que no se degradan fácilmente y pueden durar años en el ambiente; son bioacumulables en los tejidos grasos de los organismos y se biomagnifican, esto significa que aumentan su concentración progresivamente a lo largo de las cadenas alimenticias. Por su persistencia pueden viajar grandes distancias arrastrados por las corrientes atmosféricas, marinas o de agua dulce, y mediante la migración de los animales que los han bioacumulado como las ballenas y las aves.

altamente tóxicos a 7 y de PCDF a 10, aunque estos 17 congéneres tóxicos presentan diferentes grados de toxicidad, siendo el más peligroso el 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD). Por lo tanto la toxicidad de una mezcla de congéneres tóxicos se evalúa respecto a la TCDD.

Los bifenilos policlorados son moléculas compuestas por dos anillos aromáticos en los cuales los átomos de hidrógeno se pueden sustituir hasta por diez átomos de cloro, lo que da como resultado un potencial hasta de 209 isómeros posibles. La figura 2 muestra su estructura. El número y posición de los átomos de cloro determina las propiedades biológicas y el comportamiento ambiental de cada uno de los PCB. Los isómeros con propiedades tóxicas dioxínicas solo son 11, específicamente aquellos con cuatro o más átomos de cloro, con no más de una sustitución en las posiciones orto, numeradas como 2, 2', 6 y 6'.



Fórmula general: $C_{12}H_{10-n}Cl_n$

Figura 2: Estructura de PCB

1.3 Propiedades fisicoquímicas

1.3.1 Dioxinas

Las dioxinas poseen puntos de fusión altos, baja presión de vapor, poca solubilidad en agua y una considerable afinidad y solubilidad en medios apolares, por ejemplo, son muy solubles en *n*-octanol, metanol y en solventes orgánicos como diclorobenceno, clorobenceno, cloroformo, acetona, etc., también son liposolubles. Las dioxinas, además, son muy estables químicamente en medios ácidos y básicos, y po-

seen gran resistencia a la degradación biológica y fotoquímica. No son inflamables, aunque se degradan cuando las temperaturas sobrepasan los 500°C o cuando se exponen a radiaciones ultravioleta en determinadas condiciones.

1.3.2 PCB

Estos compuestos poseen algunas características similares a las dioxinas, como su gran estabilidad, baja solubilidad en agua; no son inflamables y poseen muy lenta degradación física química y biológica. Además son resistentes a la oxidación, a los ácidos y bases; son lipofílicos, poseen baja presión de vapor, baja evaporación; capacidad de adsorción en suelos, sedimentos y acuíferos. Al igual que las dioxinas son bioacumulables y se magnifican. En la industria se utilizaron ampliamente por ser muy buenos aislantes eléctricos, ya que poseen una alta constante de dieléctrica.

Los PCB son buenos conductores de calor, lo resisten y son estables hasta los 200 °C, solo se empiezan a descomponer entre 200 °C y 450 °C, generando evaporación de dioxinas y furanos; ya entre 450 °C y 1000 °C se produce la ruptura térmica con combustión y se forman humos de dioxinas y furanos.

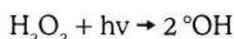
1.4 Introducción a la fotocatalisis

La oxidación fotocatalítica se está convirtiendo en uno de los principales mecanismos de destrucción de contaminantes, dada su eficacia en la remoción de toxicidad y color, dos de los puntos débiles de los tratamientos primarios y secundarios convencionales. La oxidación fotocatalítica se basa en la absorción de energía radiante por un sólido para formar radicales hidroxilo, los cuales oxidarán posteriormente a los contaminantes. Uno de los catalizadores más utilizados es el TiO_2 , así como algunos compuestos férricos. La fotocatalisis puede definirse como la aceleración de una fotorreacción por medio de un catalizador. Blesa (2001) presenta un compendio detallado de la fundamentación científica del fenómeno de



fotocatálisis, así como de sus aplicaciones en la purificación del ambiente.

En los procesos de fotooxidación la luz se encarga de promover las reacciones de oxidación que, ante la presencia de agentes oxidantes forman radicales como el peróxido de hidrógeno, ozono, etc., y la radiación es absorbida por las moléculas para alcanzar estados excitados, como se da, por ejemplo, en la ruptura del enlace O-O del H_2O_2 por medio de la luz ultravioleta:



En los sistemas de depuración de gases también se utiliza la fotocatálisis para eliminar los contaminantes más tóxicos y peligrosos entre los que se encuentran las dioxinas, PCB, disolventes, pesticidas y colorantes. La radiación necesaria para llevar a cabo el proceso de fotooxidación puede ser solar directa o por medio de lámparas de luz ultravioleta colocadas a lo largo de un cilindro por el cual se hacen pasar los gases; en el centro del cilindro se instalan placas cerámicas impregnadas con el TiO_2 que sirven de soporte para generar el contacto entre los gases y el catalizador.

El TiO_2 es el fotosensibilizador más usado en la actualidad para acelerar los procesos de fotooxidación, pues además de que no es tóxico, es estable en solución acuosa y no es costoso. Los principales factores que influyen en la óxido-reducción fotocatalítica son los siguientes: a) la longitud de onda de la radiación, la cual debe ser menor a 400 nm para que pueda ser absorbida por el dióxido de titanio; cuando es menor se aumenta el aprovechamiento de la energía absorbida; b) el área disponible del catalizador, aunque se espera que cuanto más catalizador haya habrá una mayor eficiencia, lo que más influye es el área superficial de contacto entre el TiO_2 y los gases; c) la presencia de oxígeno es otro factor determinante para que los procesos de oxidación se completen; d) la presencia de material particulado, las cenizas y las partículas de gran tamaño opacan la acción de la luz en el proceso de fotorreacción, ra-

zón por la cual todo fotorreactor debe situarse después de un sistema de filtración de gases; y e) la concentración y la cantidad de los contaminantes, que limitan la capacidad del motorreactor.

Entre las ventajas de la fotocatálisis se pueden anotar las siguientes: destruye desde sustancias tóxicas hasta compuestos inocuos, generando en el caso de sustancias orgánicas subproductos como CO_2 y ácidos inorgánicos; es capaz de destruir sustancias de difícil o peligroso tratamiento, caso de las dioxinas y de los NO_x ; los contaminantes son eliminados sin necesidad de ser extraídos del medio en que se encuentran; y requiere poca energía.

2. SISTEMA DE MUESTREO DE GASES

Las características más importantes del método de muestreo desarrollado para este proyecto son su economía, sencillez y confiabilidad. El desarrollo e implementación de una metodología con aceptación internacional para la realización de muestreos de clorobenzenos en fuentes fijas como precursor de dioxinas y furanos deberá ser objeto de un proyecto posterior, de tal manera que se pueda hallar una correlación para incineradoras específicas, ya que es un proceso complejo que requiere insumos costosos, pruebas calificadas y asesorías, gran cantidad de tiempo para hacer réplicas y para demostrar su validez.

El sistema de muestreo que se desarrolló en esta investigación crea las bases para adoptar tecnologías y metodologías confiables en la detección del 1,2,4-triclorobenceno (1,2,4-TCB) como precursor de dioxinas y furanos.

2.1 Ensayos de retención del 1,2,4-TCB

Después de algunos ensayos previos para retener el clorobenceno en carbón activado, se decidió la absorción directa de los gases en metanol. Entre la toma de los gases y el burbujeador se utilizó un

filtro de lana de vidrio para retener las partículas más grandes de ceniza.

El metanol se mantuvo refrigerado para reducir la evaporación y mejorar la disolución del clorobenceno. La diferencia entre las presiones de vapor del metanol y el 1,2,4-TCB es suficientemente grande para garantizar que en el equilibrio la evaporación del metanol es mucho mayor que la del 1,2,4-TCB, asegurando así una disolución casi completa.

Se realizaron muestreos variando el tiempo hasta alcanzar una señal cuantificable en el cromatógrafo, previamente calibrado con un patrón de 1,2,4-triclorobenceno, la cual se obtuvo luego de 6 horas de muestreo. También se realizaron muestreos de 9 y 12 horas y se logró confirmar que, en condiciones de operación estables, el 1,2,4-TCB aumentaba de manera proporcional.

2.2 Descripción del sistema de muestreo

El sistema de muestreo, representado en la figura 3, consta de los siguientes elementos: bomba, burbujeador, caja de icopor con hielo, filtro de lana de vidrio, mangueras de sinflex y silicona, y cronómetro.

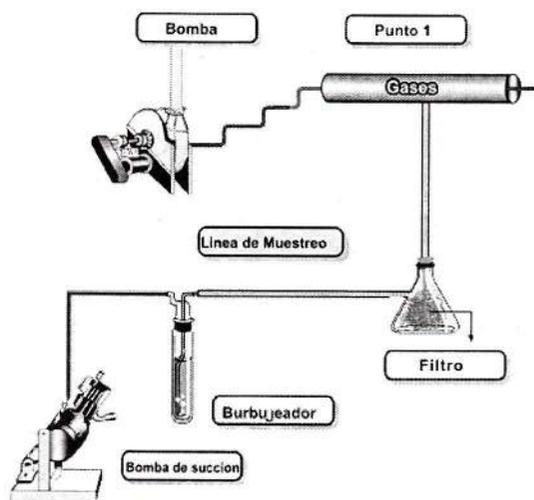


Figura 3: Sistema de muestreo puntual

El motor va conectado a una bomba de succión de los gases, la cual va unida por medio de una manguera de ¼ de pulgada a un extremo del burbujeador y este se conecta por el otro extremo a un filtro de lana de vidrio y luego al punto de muestreo.

En el sistema que se representa en la figura 4, se efectúa un proceso de muestreo en paralelo para determinar simultáneamente los precursores de dioxinas en dos puntos del proceso. Se utiliza la misma configuración de la línea de muestreo puntual, esta vez para dos puntos diferentes, uno a la entrada del fotorreactor y el otro a la salida.

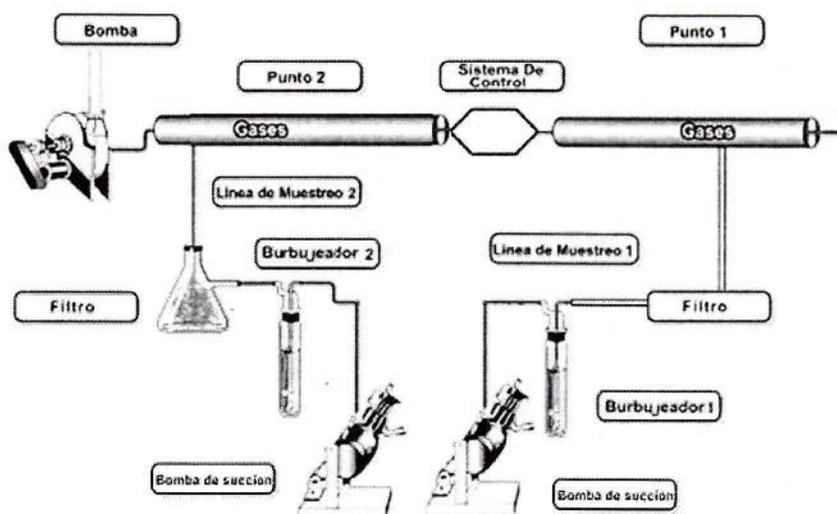
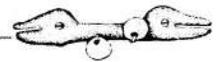


Figura 4: Sistema de muestreo simultáneo de gases en dos puntos del proceso



3. FASE DE MUESTREO Y ANÁLISIS

En la primera etapa se realizaron ensayos a la salida de los gases sin utilización del sistema de fotorreacción para observar el comportamiento de las emisiones de precursores de dioxinas y furanos e identificar las posibles causas que afectan su variación. En la segunda etapa se analizaron muestras paralelas para observar el comportamiento del fotorreactor.

3.1 Resultados de los muestreos puntuales

Se varió la temperatura de la cámara de pirólisis entre 870 °C hasta 1.080 °C, con pequeñas variaciones en el reactor térmico entre 1.060 °C y 1.200 °C y variaciones en la cámara de retención entre 840 °C y 1.140 °C.

3.1.1 Resultados de los análisis

La tabla 1 y las figuras 5 y 6 recopilan la información adquirida en los cromatogramas resultantes de los análisis de las muestras recogidas, así como las condiciones de muestreo que influyen en la determinación final de las cantidades de 1,2,4-TCB en los gases, tal es el caso del volumen final de metanol, las horas de muestreo y el volumen de gases muestreado. El flujo de succión fue de 1,86 ml/s.

Como los muestreos fueron acumulativos, en sesiones de 3 horas hasta alcanzar las 9 horas, con el fin de aprovechar al máximo el metanol utilizado y mantener la respuesta del cromatógrafo entre los valores registrados en la calibración, los valores que se presentan a continuación son para 3, 6 y 9 horas de muestreo.

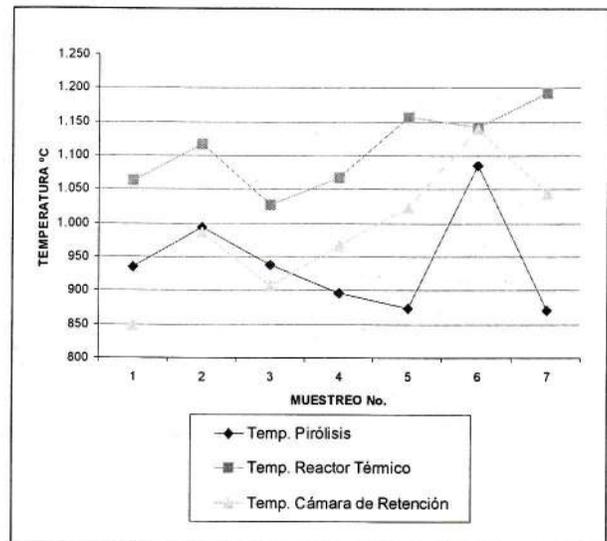


Figura 5. Comportamiento de las temperaturas durante los muestreos.

La tabla 1 muestra la concentración del 1,2,4 triclorobenceno dada en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (CN) para cada muestreo.

Tabla 1: Concentración de 1,2,4-TCB en los gases

Muestra No.	Cantidad μg de TCB	Concentración de TCB en los gases $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (CN)
1	0,15	9,0
2	0,29	17,3
3	0,66	39,1
4	0,13	7,9
5	0,01	0,3
6	0,27	15,7
7	0,07	4,4

La variabilidad de los resultados obtenidos es considerable, la mayor concentración llega hasta los $39,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (CN) y la menor es $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (CN). Tales variaciones se deben a los cambios de las condiciones de combustión en las tres cámaras, así como en la alimentación del horno. Aunque en la empresa incineradora se incineran principalmente residuos

hospitalarios también ingresan residuos industriales y peligrosos; además de estas variaciones, dentro de los residuos hospitalarios la composición no es homogénea.

3.2 Análisis de resultados

En términos generales, las condiciones de combustión en el proceso de incineración definen en gran parte las cantidades de dioxinas y PCB que se liberan a la atmósfera, pero también hay factores como la heterogeneidad de la alimentación y las cantidades de estos contaminantes en ella.

Las emisiones de 1,2,4-TCB que se registraron durante los muestreos permiten observar una relación directa con el comportamiento de las temperaturas, principalmente con las de las dos últimas cámaras, la cámara del reactor térmico y la cámara de retención. Las temperaturas que se alcancen en estas instancias modifican los procesos de formación de dioxinas y PCB influyendo en las cantidades liberadas.

Aunque en la cámara de pirólisis las temperaturas escasamente alcanzan los 1.000 °C, en las otras dos se puede controlar la emisión de 1,2,4-TCB generando temperaturas altas. Pero cuando es en la cámara del reactor térmico o en la cámara de retención donde se generan bajas temperaturas la formación de compuestos organoclorados aumenta.

En la figura 6 se puede observar cómo las emisiones del 1,2,4-TCB varían con respecto a las variaciones de las temperaturas. Se puede observar cómo las altas temperaturas en la cámara de retención y en el reactor térmico realizan un control sobre la emisión del 1,2,4-TCB, caso de los puntos 4, 5 y 7, en los cuales se aprecia que, aunque la temperatura de pirólisis fue baja, la concentración del TCB no fue muy alta confirmando la incidencia de las altas temperaturas posteriores en el reactor térmico y la cámara de retención.

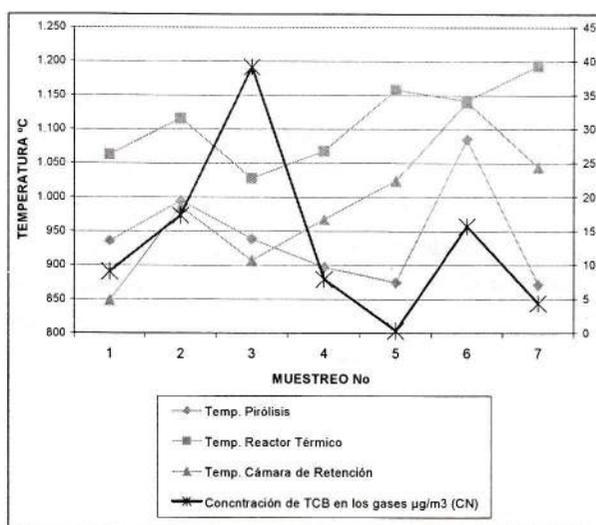


Figura 6. Temperaturas de las cámaras y Concentración de 1,2,4-TCB en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (CN)

La más alta concentración se dio en el muestreo No. 3 con un valor de $39,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (CN), y aunque las temperaturas de retención y del reactor térmico no fueron muy altas, cabe la posibilidad de que en la alimentación del horno haya habido mucha presencia de este compuesto u otros compuestos clorados similares que hayan podido aumentar considerablemente la presencia del TCB en los gases. También es posible que se haya presentado algún error en la medición o la interferencia de otros compuestos durante el análisis en el cromatógrafo.

Igualmente durante el muestreo No. 5 se pudo haber presentado una variación considerable en la cantidad de compuestos clorados que ingresaron en la alimentación del horno, además de la alta temperatura que se mantuvo en el reactor térmico, generando una concentración ínfima de TCB.

4. MUESTREO EN EL FOTORREACTOR

Se hizo la toma de muestra en dos puntos diferentes del fotorreactor simultáneamente. Para



realizarlo se utilizaron dos bombas de succión conectadas cada una a una línea de muestreo. El objetivo de este muestreo fue determinar la eficiencia del fotorreactor (etapa experimental) en la reducción del 1,2,4-TCB presente en los gases. El punto No. 1 de muestreo se situó justo antes de la entrada de los gases al fotorreactor, y el punto No. 2 a la salida de este. El tiempo de muestreo osciló entre 10 y 12 horas con el fin de garantizar una señal cromatográfica adecuada y datos representativos de las diferentes jornadas laborales.

4.1 Resultados de los muestreos en paralelo

Se realizaron 9 muestreos en paralelo que fueron utilizados para mostrar el comportamiento del fotorreactor en la reducción del 1,2,4-TCB. La tabla 2 muestra los valores resultantes.

La tabla 2 y la figura 7 muestran las variaciones en el porcentaje de reducción del 1,2,4-TCB. La variabilidad en la eficiencia se ve determinada por varios factores como la carga de contaminante en los gases, los factores cinéticos de la reacción y principalmente por la cantidad de flujo de los gases.

Tabla 2: Resultados de los análisis en el fotorreactor

Muestra No.	Tiempo (h)	Punto de muestreo	Conc. $\mu\text{g/ml}$	Cantidad de TCB μg	Conc. de TCB en los gases $\mu\text{g/m}^3$ (CN)	% Reducción
1	12	1	0,00084	0,1027	2,4	74
		2	0,00054	0,0488	0,6	
2	12	1	0,00745	0,5812	13,4	38
		2	0,01099	0,6594	8,3	
3	10,5	1	0,00257	0,2316	6,1	71
		2	0,00117	0,1197	1,7	
4	10,3	1	0,00299	0,3772	10,2	57
		2	0,00243	0,2917	4,3	
5	11	1	0,00027	0,0363	0,4	31
		2	0,00023	0,0188	0,3	
6	9,4	1	0,00087	0,1155	1,5	56
		2	0,00046	0,0386	0,7	
7	13,25	1	0,00142	0,1751	1,6	44
		2	0,00063	0,0740	0,9	
8	10,25	1	0,00855	0,9752	11,8	14
		2	0,00748	0,6347	10,0	
9	11,5	1	0,00145	0,1650	1,8	85
		2	0,00019	0,0186	0,3	

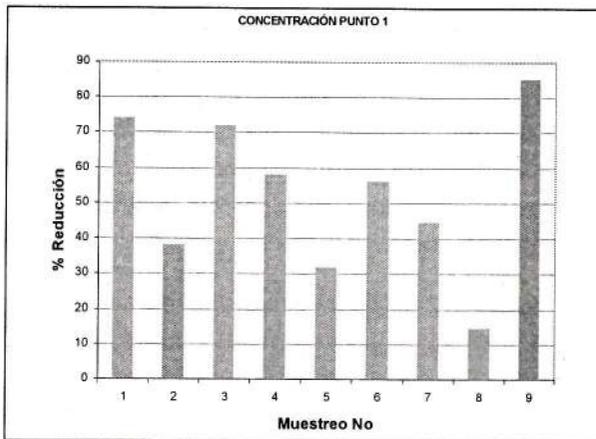


Figura 7. Eficiencia del fotorreactor

En la figura 8 se puede observar cómo a medida que son mayores las concentraciones en el punto No. 1, el porcentaje de reducción disminuye debido a la capacidad reducida del prototipo experimental. Con un promedio general de reducción de 53%, el fotocatalizador mostró un mejor desempeño cuando las concentraciones iniciales eran bajas, adecuadas a su capacidad experimental, mostrando un promedio de 61% para las 6 mediciones que presentaron una concentración inicial menor de 7 µg/ml, y alcanzando reducciones de hasta el 85% como es el caso del muestreo No. 12. Esta gráfica nos permite concluir que bajo condiciones de escala apropiadas se podrán obtener reducciones importantes superiores al 60%.

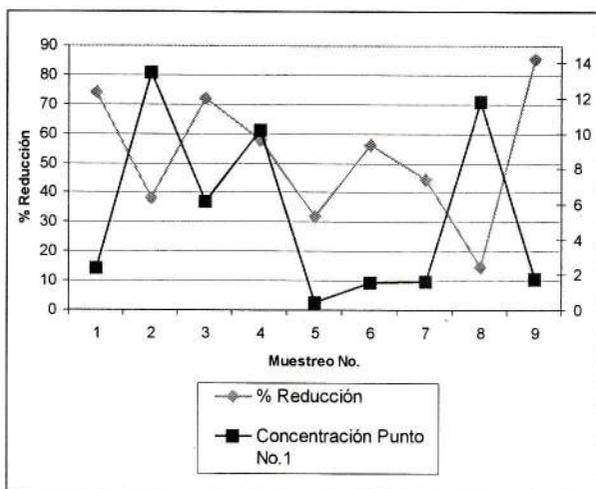


Figura 8. Porcentaje de reducción de 1,2,4 TCB contra concentración en el punto No. 1

5. CONCLUSIONES

Como resultado del trabajo desarrollado hasta el presente se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- Se dispone de un procedimiento confiable para la determinación de precursores de dioxinas y furanos. Esto se logra por medio de un sistema de absorción de gases en un solvente adecuado y su posterior análisis en un cromatógrafo con detector de captura de electrones.
- La presencia de precursores de dioxinas y furanos como resultado de los procesos de incineración tiene un comportamiento similar al esperado para las dioxinas y furanos. En efecto, presentan un aumento cuando se disminuyen las temperaturas en las cámaras de pirólisis y de retención.
- El tratamiento por fotocatalisis merece un estudio más exhaustivo por su posibilidad de ser un método adecuado para la eliminación de dioxinas y furanos producidos en los procesos de incineración.
- Los resultados presentados motivan la realización de estudios que permitan correlacionar los contenidos de dioxinas y furanos con los de sus precursores.
- La realización de estudios cinéticos permitirá la determinación de criterios de diseño para el dimensionamiento de las nuevas plantas de depuración de gases.

6. RECONOCIMIENTO

Los autores reconocen el apoyo brindado por Colciencias mediante la cofinanciación del proyecto "Diseño y construcción de una planta piloto para la incineración de desechos industriales y hospitalarios". Igualmente, agradecen a las empresas ASEI Ltda. y Solytec Ltda., al Centro de Productividad y Desarrollo Tecnológico del Sector Metalmecánico y Siderúrgico y a la Escuela de Ingeniería de Antioquia, porque su participación administrativa y financiera fue fundamental en la ejecución de este proyecto.



7. BIBLIOGRAFÍA

- ABAD, E.; ADRADOS, A.; CAIXACH, J.; RIVERA, J. Dioxin abatement strategies and mass balance at municipal waste management plant. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2002. pp. 92-99.
- ABAD, E.; CAIXACH, J.; RIVERA, J. PCDD/DF from emission sources and ambient air in northeast Spain. *Chemosphere* 35, 1997. pp. 453-463.
- ABAD, E.; RIVERA, J. Dioxinas en los tratamientos térmicos de residuos. *Ingeniería Química*. 34, 2002. pp. 204-208.
- AMORÓS, F.; MORA, T.; MUÑOZ, V.; CONESA, J.A. Formación de dioxinas en procesos de combustión. *Ingeniería Química*. 34, 2002. pp. 172-181.
- BLESA, M. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), 2001.
- BLUMENSTOCK, M.; ZIMMERMANN, R.; SCHARMM, K.-W.; KETTRUP, A. Identification of surrogate compounds for the emission of PCDD/DF (I-TEQ value) and evaluation of their on-line real-time detectability in flue gases of waste incineration plants by REMPI-TOFMS mass spectrometry. *Chemosphere* 42, 2001. pp. 507-518.
- BLUMENSTOCK, M.; ZIMMERMANN, R.; SCHARMM, K.-W.; KETTRUP, A. Influence of combustions on the PCDD/DF, PCB, PCBz, and PAH-concentrations in the post-combustion chamber of a waste incineration pilot plant. *Chemosphere* 40, 1999. pp. 987-992.
- BLUMENSTOCK, M.; ZIMMERMANN, R.; SCHARMM, K.-W.; KETTRUP, A. Application of monochlorobenzene as a reliable surrogate for the prediction of the I-TEQ value in combustion facilities. *Organohalogen Compounds* 46, 2000. pp. 174-177.
- BUEKENS, A.; STIEGLITZ, L.; HELL, K.; HUANG, H.; SERGERS, P. Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry. *Chemosphere* 41, 2001. pp. 729-735.
- CHOI, W.; HONG, S.; CHANG, Y.; CHO, Y. Photocatalytic degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins on TiO₂ film under UV or solar light. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2000. pp. 4810-4815.
- HELL, K.; STIEGLITZ, L.; ALTWICKER, E.R.; ADDINK, R.; WILL, R. Reaction of 2,4,6-trichlorophenol on model fly ash: Oxidation to CO and CO₂, condensation to PCDD/DF and conversion into related compounds. *Chemosphere* 42, 2001. pp. 697-702.
- KATO, M.; URANO, K. Convenient substitute indices to toxic equivalent quantity for controlling and monitoring dioxins in stack gas from waste incineration facilities. *Organohalogen Compounds* 54, 2001. pp. 364-367.
- KATO, M.; URANO, K. A measuring method of chlorobenzenes as a convenient substitute index of dioxins in stack gas from waste incineration facilities. *Waste Management* 21, 2001. pp. 63-68.
- LUDWIG, T.; JAGER, J. Online measurement system for the determination of PCDD/F I-TEQ values in stack gases of incineration plants by using the congener fingerprint method -Latest experiences-. *Organohalogen Compounds* 54, 2001. pp. 355-359.
- ESPAÑA. DIRECCIÓN GENERAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. Dioxinas y furanos: Problemática ambiental y metodología analítica. Centro de Publicaciones, Secretaría General Técnica, 1996, Madrid. 269 p.
- COLOMBIA, MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE. Resolución No. 0058 (Enero 21 de 2002). MONCADA, L.M. Aseguramiento de la calidad para los laboratorios de pruebas y ensayos (Curso Taller). Asociación Química Colombiana ASQUIMCO, 2001, Bogotá. 23 p.
- NAGANO, H.; MIYAZAWA, K.; YOMURA, Y.; IWASAKI, T.; YOKOYAMA, T.; TANAKA, Y. Technique of monitoring dioxins in flue gas from MSW incinerators using dioxin precursor analyzer. *NKK Technical Review*. 87. 2002. pp 25-29.
- NAGANO, H.; MIYAZAWA, K.; YOKOYAMA, Y. A newly-devised automatic and continuous system to monitor chlorobenzenes in the exhaust gas at an MSW incineration plant. *Organohalogen Compounds* 31, 1997. pp. 150-153.
- NAKAYAMA, K.; FUKATSU, K.; MARUYAMA, K.; OGAWA, K.; HASEGAWA, T.; MOROHASHI, T.; FUJII, N. Analysis of photodecomposition of gaseous chlorobenzene by KrF excimer laser. *Analytical Sciences* 18, 2002. pp. 907-911.
- ÖBERG, T.; ALLHAMMAR, G. Chlorinated aromatics from metallurgical industries: Process factor influencing production and emissions. *Chemosphere* 19, 1989. pp. 711-716.
- ÖBERG, T.; BERGSTRÖM, J. Indicator parameters for PCDD/DF -Plant specific models-. *Organohalogen Compounds* 8, 1992. pp. 197-200.

ÖBERG, T.; NEUER, K.; NORDSIECK, H.O.; ZIMMERMANN, R. Dioxin surrogates: a comparison of approaches. *Organohalogen Compounds* 59, 2002. pp. 37-44.

OSER, H.; TAÑER, H. H.; GROTH, B. K.; GULLETT, B. K.; FRENCH, B. N.; NÁTSCHKE. DLR Jet-REMPI as a continuous emission monitor: measurements of

chlorinated dibenzodioxins, in: *Proceedings of The International Conference of Incineration and Thermal Treatment Technologies*. Oakland, CA. UC-Irvine/AWMA, 1997. pp. 12-16.

PROYECTO CER-COLOMBIA-ACDI. Manual de manejo de PCB's para Colombia: Informe final. Douglas White & Associates, 1999. 142 p.